

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-206015

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D	35/08			
B 3 2 B	1/02	7415-4F		
	27/08	8413-4F		
	27/28	1 0 2 8413-4F		
	27/30	A 8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-17730

(22)出願日 平成6年(1994)1月19日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 浜田 剛孝

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 徳永 智子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

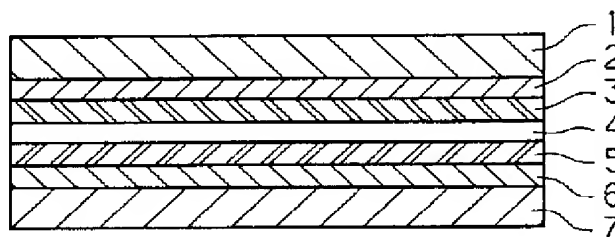
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 チューブ容器

(57)【要約】

【目的】 医薬品、染色剤、接着剤、煉歯磨、化粧品等の包装に適した、保香性、ガスバリアー性、耐薬品性、柔軟性、透明性に優れ、且つ内容物中の芳香成分等のチューブ容器への吸着が少ない安価なチューブ容器を提供することにある。

【構成】 最内層と最外層がポリエステル系樹脂又はポリアクリロニトリル系樹脂となり、中間層にエチレンービニルアルコール共重合体層と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層からなるガスバリアー層を有する積層体からなる胴部を備えたチューブ容器である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】最内層と最外層がポリエステル系樹脂又はポリアクリロニトリル系樹脂からなり、中間層にエチレンービニルアルコール共重合体層と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層からなるガスバリアー層を有する積層体から構成される胴部を備えたことを特徴とするチューブ容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】医薬品、化粧品、染色剤、接着剤、練り歯磨等の包装に適した保香性、ガスバリアー性、耐薬品性、柔軟性に優れた、透明なチューブ容器に関する。

## 【0002】

【従来技術】透明性、酸素ガスバリアー性、保香性の優れたラミネートチューブ容器に関しては、例えば、実公平2-45000号に記載のアクリロニトリル系樹脂フィルムとエチレンービニルアルコール共重合体フィルムとを積層した積層フィルムをガスバリアー層とし、その両面にポリオレフィン系樹脂フィルムまたはポリエステルフィルムの何れかを積層した構成からなるもの、実開昭63-64638号に記載の無機酸化物の蒸着層を形成したポリエチレンテレフタレートフィルムをガスバリアー層とし、その両面に第1透明樹脂フィルム層と第2透明樹脂フィルム層とを積層した構成からなるもの等が知られている。

【0003】しかしながら、前者に関してはガスバリアー層としてアクリロニトリル系樹脂フィルムとエチレンービニルアルコール共重合体フィルムとの2層の積層フィルムを使用するので強度面で問題があるとともに高価になるという欠点があるし、後者に関してはガスバリアー層として無機酸化物の蒸着フィルムを使用するので高価である上に、無機酸化物の蒸着層に折り曲げによりクラックが入り易くガスバリアー性が低下するという欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来チューブ容器の欠点を改良した、保香性、ガスバリアー性、耐薬品性、柔軟性、透明性に優れ、且つ内容物中の芳香成分等のチューブ容器への吸着が少ない安価なチューブ容器を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】最内層と最外層がポリエステル系樹脂又はポリアクリロニトリル系樹脂からなり、中間層にエチレンービニルアルコール共重合体層と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層からなるガスバリアー層を有する積層体から構成される胴部を備えたことを特徴とするチューブ容器である。

## 【0006】

【作用】ガスバリアー層を、エチレンービニルアルコー

ル共重合体層と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層の2層の積層体から構成し、最内層と最外層をポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂で構成することにより、保香性、耐薬品性、ガスバリアー性、透明性に優れるとともに、耐屈曲性、柔軟性に優れた内容物の保存性のよい透明チューブ容器が得られる。

## 【0007】

【実施例】以下、図面を引用して本発明を説明する。図1は本発明のチューブ容器の胴部に使用する積層体の1実施例を示す断面図、図2は本発明のチューブ容器の胴部に使用する積層体の他の実施例を示す断面図であつて、1は最外層、2、4、6は接着剤層、3はエチレンービニルアルコール共重合体層、5は2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層、7は最内層をそれぞれ表す。

【0008】本発明のチューブ容器の胴部に使用する積層体の構成の1実施例は図1に示すように、最外層1を構成するポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂とエチレンービニルアルコール共重合体層3と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5と最内層7を構成するポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂とを順に接着剤層2,4,6を介して積層した構成からなり、最外層1及び最内層7は同一種類の樹脂で構成される。接着剤層2,4,6はウレタン系接着剤ないしは押出ポリオレフィン系樹脂からなる。上記構成は2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5を内容物側に設けた一般的な用途に使用される構成であり、内容物の水分によるエチレンービニルアルコール共重合体層3への影響を防止している。

【0009】本発明のチューブ容器の胴部に使用する積層体の構成の他の実施例は図2に示すように、最外層1を構成するポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5とエチレンービニルアルコール共重合体層3と最内層7を構成するポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂1,7とを順に接着剤層2,4,6を介して積層した構成からなり、図1の構成と比較して2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5とエチレンービニルアルコール共重合体層3との積層順を逆にして2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5を外側にした構成であり、内容物を充填した後に熱処理等を行う用途に適している。

【0010】ガスバリアー層はエチレンービニルアルコール共重合体層3と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5との積層体で構成される。エチレンービニルアルコール共重合体層3は厚さ15〜20ミクロンの2軸延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルムが、また、2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5としては12〜16ミクロン厚さのフィルムがそれぞれ適している。上記2枚のフィルムを積層する接着剤層4としては、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂の押出ラミネーション、ないしは柔軟性に優れた2液反応型

ウレタン系接着剤が好適に使用できる。ポリオレフィン系樹脂の押出ラミネーションにより積層した構成の方が完成したチューブ容器の柔軟性がよくなる。

【0011】最外層1ないし最内層7を形成するポリエステル系樹脂としては、エチレングリコールとテレフタル酸とを主成分とし、該主成分に対する共重成分として、エチレングリコール以外の多価アルコール及び／又はテレフタル酸以外の多価カルボン酸を利用して得られた共重合体からなるポリエステル樹脂、例えば、酸成分の一部がイソフタル酸、ジフェニルカルボン酸、トリメリット酸等に置き換えられている変成ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレングリコール成分の一部がジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン等に置き換えられている変成ポリエチレンテレフタレート樹脂、ないしは、上記変成ポリエチレンテレフタレート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂との混合樹脂が使用できる。ポリエステル系樹脂フィルムは上記の組成からなる単層のフィルムないしは両側を熱接着性のよい組成とし中間層をバリアー性、強度、耐熱性等の優れた組成とした共押出フィルムとしてもよい。ポリエステル系樹脂フィルムの厚さは厚い程バリアー性は優れるが、胴部のシール強度、価格面を考慮して最外層1としては20〜30ミクロン、最内層7としては40〜60ミクロンが適当である。

【0012】最外層1ないし最内層7を形成するポリアクリロニトリル系樹脂としては、ブタジエンを40ないし95重量%含有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体3ないし30重量部の存在下で、50ないし95重量部のアクリロニトリルと50ないし5重量部のアクリル酸メチルをグラフト重合してなる共重合体を使用できる。組成中のオレフィン状ニトリルはアクリロニトリルまたはメタアクリロニトリルからなる重合体およびブタジエンとアクリロニトリルからなるジエン-ニトリルゴムが好ましい。ブタジエンとアクリロニトリルからなるゴム状共重合体の相対量が多くなると衝撃強度は増加する一方ガスバリアー性は幾分低下するので、衝撃強度とガスバリアー性のバランスを考慮して決めるのがよい。ポリアクリロニトリル系樹脂からなるフィルムの厚さは厚い程バリアー性は優れるが、胴部のシール強度、価格面を考慮して最外層1としては20〜30ミクロン、最内層7としては40〜50ミクロンが適当である。

【0013】最外層1、最内層7を構成するポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂と、エチレン-ビニルアルコール共重合体層3と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5からなるガスバリアー層とを積層する接着剤層2,6としては、ウレタン系接着剤ないしは押出ポリオレフィン系樹脂が使用できる。いずれの接着剤層を使用する場合においても、ポリエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂からなるフィルムの表

面をコロナ処理をしたものを使用する。ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂を使用して押出ラミネーションするには、積層するフィルム表面にイソシアネート等のアンカー処理を行う必要がある。押出ラミネーションの場合にはポリオレフィン系樹脂層の厚さを15〜30ミクロンと厚くすることができるので、胴部を形成する積層体の全体の厚さを厚くことができ、チューブ容器の柔軟性がよくなる。

【0014】チューブ容器を製造するには、ポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂からなる最外層1、エチレン-ビニルアルコール共重合体層3と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5とからなるバリアー層、ポリエステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂からなる最内層7からなる積層体を端縁を重ねて溶着して筒状とし、該状胴部の端部にインジエクシオン成形により、最外層1及び最内層7に使用している樹脂と同種の樹脂を使用して首部を成形して取付けチューブ容器とする。

【0015】本発明のチューブ容器は、内容物に接する最内層7に香気成分、薬効成分、薬剤等の非吸着性に優れ無味・無臭性のポリエステル系樹脂ないしはポリアクリロニトリル系樹脂を使用しており、バリアー層として、酸素、水蒸気の遮断性に優れたエチレン-ビニルアルコール共重合体層3と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層5とからなる層を使用しているため、香気成分や薬効成分の非吸着性、保香性、耐薬品性、ガスバリアー性に優れるとともに透明性、柔軟性に優れるので、医薬品、化粧品、染色剤、接着剤、練り歯磨、香気成分を含む食品等の包装に適したチューブ容器である。

【0016】実施例1

厚さ15ミクロンの2軸延伸エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルムのアンカー剤塗布面と、厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのアンカー剤塗布面とを、20ミクロンの押出ポリエチレンにて積層した積層体の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム面と60ミクロンのポリエステル系樹脂フィルムのコロナ処理面とを、ポリオール成分がポリエーテルポリウレタンポリオールからなる2液反応型ウレタン系接着剤を使用してドライラミネーションにより積層し、更に上記積層体の2軸延伸エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム面にウレタン系のアンカー剤を塗布して、30ミクロンのポリエステル系樹脂フィルムのコロナ処理面にウレタン系のアンカー剤を塗布し、20ミクロンの押出ポリエチレンにて積層して、外面から内面へ順に、ポリエステル系樹脂30/アンカー剤/押出ポリエチレン20/アンカー剤/2軸延伸エチレン-ビニルアルコール共重合体15/アンカー剤/押出ポリエチレン20/アンカー剤/2軸延伸ポリエチレンテレフタレート12/ウレタン系接着剤/ポリエステル系樹脂60からなるチューブ容器の胴部材を作製し、該胴

部材を熱溶着により筒状に成形して該筒状胴部の端部にポリエステル樹脂のインジエクシヨン成形により首部を形成しチューブ容器を作製した。

#### 【0017】実施例2

厚さ15ミクロンの2軸延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルムのアンカー剤塗布面と、厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのアンカー剤塗布面とを、20ミクロンの押出ポリエチレンにて積層した積層体の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム面にアンカー剤を塗布し、50ミクロンのポリアクリロニトリル系フィルムのアンカー剤塗布面とを15ミクロンの押出ポリエチレンにて積層し、該積層体の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム面にウレタン系のアンカー剤を塗布して、30ミクロンのポリアクリロニトリル系フィルムのアンカー剤を塗布面とを、20ミクロンの押出ポリエチレンにて積層し \*

\*て、外面から内面へ順に、ポリアクリロニトリル系フィルム30／アンカー剤／押出ポリエチレン20／アンカー剤／2軸延伸エチレンービニルアルコール共重合体15／アンカー剤／押出ポリエチレン20／アンカー剤／2軸延伸ポリエチレンテレフタレート12／アンカー剤／押出ポリエチレン15／アンカー剤／ポリアクリロニトリル系フィルム50からなるチューブ容器の胴部材を作製し、該胴部材を熱溶着により筒状に成形して該筒状胴部の端部にポリアクリロニトリル樹脂のインジエクシヨン成形により首部を形成しチューブ容器とした。

#### 【0018】比較例1

実施例1において、ポリエステル系樹脂を低密度ポリエチレンに代えて同様にチューブ容器を作製した。

#### 【0019】

#### 【表1】

最内層の樹脂の種類		ポリエステル (実施例1)	ポリアクリロニ トリル (実施例2)	ポリエチレン (比較例1)
試 薬		重量変化%	重量変化%	重量変化%
リモネン		0	0.35	12.8
L-メントール		0	0.26	1.5
ペパーミントオイル		0.12	0.1	4.5
ビタミンE		0.04	0	0.46
酢酸アミル		0.39	0.13	3.7
香 料	オレンジ	0.03	0.1	12.9
	レモン	0.09	0.2	12.9
	マンデリン	0	0.27	13.2
	ロウリナール	0.02	0	0.21
	アビス	0.08	0.3	11.7

実施例1、2、比較例1の3種のチューブ容器に、下記の試薬ないし香料を充填し、25℃にて7日間放置後、チューブ胴部を構成する積層体の重量増加を測定して耐薬品性、耐香料性を評価した結果は表1の通りである。

#### 【0020】

【発明の効果】ガスバリア層をエチレンービニルアルコール共重合体層と2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層の2層の積層体から構成し、最内層と最外層をポリ※50

※エステル系樹脂ないしポリアクリロニトリル系樹脂からなる積層体により形成した胴部を備えたチューブとすることにより、保香性、ガスバリアー性、耐薬品性、柔軟性、透明性に優れ、且つ内容物中の芳香成分等のチューブ容器への吸着が少ない内容物の保存性に優れた安価なチューブ容器が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のチューブ容器の胴部に使用する積層体

7

8

の1実施例を示す断面図。

【図2】本発明のチューブ容器の胴部に使用する積層体の他の実施例を示す断面図。

【符号の説明】

1 最外層

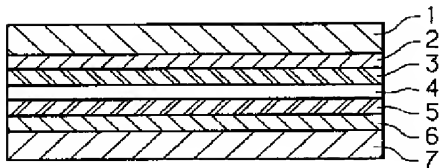
2, 4, 6 接着剤層

3 エチレン-ビニルアルコール共重合体層

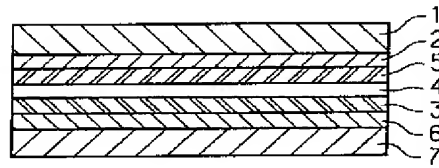
5 2軸延伸ポリエチレンテレフタレート層

7 最内層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B 3 2 B 27/36

識別記号

庁内整理番号

7421-4F

F I

技術表示箇所